Neuere Reaktionen auf Acet-Essigsäure.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

in der

gesamten Medizin

verfasst und einer

Hohen medizinischen Fakultät

der

Kgl. Bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

Wilhelm Wallau,
approb. Arzt aus Mainz.

München, 1902.
Kgl. Hof- und Universitäts-Buchdruckerei von Dr. C. Wolf & Sohn.

Neuere Reaktionen auf Acet-Essigsäure.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

in der

gesamten Medizin

verfasst und einer

Hohen medizinischen Fakultät

der

Kgl. Bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

Wilhelm Wallau,
approb. Arzt aus Mainz.

ACAD. LUDOVIC. BAT. BIBL.

München, 1902.

Kgl. Hof- und Universitäts-Buchdruckerei von Dr. C. Wolf & Sohn.

Gedruckt mit Genehmigung der medizinischen Fakultät der Universität München.

Referent: *Herr Professor Dr. von Tappeiner.*

Meiner lieben Mutter!

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552325_0076

Bei der Wichtigkeit, welche der Nachweis der Acetessigsäure im Diabetikerharn hat, sind neuere Reaktionen auf diesen Körper freudigst zu begrüssen, zumal der alten Gerhardt'schen Reaktion, wie die Betrachtung ergeben wird, manche Mängel anhaften.

Die Gerhardt'sche Reaktion stellt man so an, dass man dem zu untersuchenden Harn zunächst 1—2 Tropfen Eisenchloridlösung zusetzt; den sich bildenden Niederschlag von Eisenphosphaten filtriert man ab und setzt zum Filtrat abermals etwas Eisenchloridlösung, worauf bei Anwesenheit von Acetessigsäure eine violettrote bis bordeauxrote Färbung entsteht. Bei starkem Gehalt an Acetessigsäure überwiegt das Violett, während bei schwächerem Gehalt die rote Färbung überwiegt. Nun geben aber eine Menge anderer Stoffe, wie Antipyrin, Salicylsäure, Essig- und Ameisensäure u. a., ganz ähnlich gefärbte Eisenverbindungen; deshalb muss man sich vor Verwechslungen mit diesen Körpern dadurch schützen, dass man stetz zwei Kontrollreaktionen folgen lässt und zwar wie folgt: Ein Teil des auf Acetessigsäure zu untersuchenden Harns wird gekocht, dadurch zerfällt die Acetessigsäure in Aceton und Kohlensäure, und es ist dann in dem gekochten Harn die Gerhardt'sche Reaktion negativ. Die oben genannten Körper (Antipyrin, Salicylsäure u. a.) geben auch nach dem Kochen noch die Reaktion. Eine halbe Minute Kochen genügt, wenn wenig Acetessigsäure vorhanden ist, um sie zu zerlegen. Bei Mehrgehalt ist es ratsam bis zwei Minuten den Harn im Kochen zu erhalten. Bei Salicyl-

säureharn verschwand bei noch längerem Kochen die positve Reaktion natürlich nicht. — Ein anderer Teil des auf Acetessigsäure zu untersuchenden Harnes wird mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert; dann mit Äther ausgeschüttelt, und der abgehobene Äther mit sehr verdünnter, wässeriger Eisenchloridlösung versetzt; dann färbt sich die Schicht bordeauxrot. Die Schwefelsäure treibt nämlich die weit schwächere Acetessigsäure aus ihren Salzen aus, diese geht in den Äther über und gibt dann nach Zusatz der Eisenchloridlösung die bordeauxrote Eisenverbindung. Neben diesem Übelstand, dass die Gerhardt'sche Probe, ausser im Acetessigsäureharn, auch in anderen (obengenannten medikamentösen) Harnen positive Resultate gibt, hat sie auch den weiteren, dass sie wenig empfindlich ist. Eine Prüfung in dieser Richtung ergab folgendes:

In reinen, wässrigen Lösungen ist mit der Gerhardt'schen Eisenchloridprobe Acetessigsäure in Lösungen von 1 : 80 000 (oder 0,0012 %) noch nachweisbar. Im Harne ist die Möglichkeit des Nachweises der Acetessigsäure jedoch geringer. Geht man so vor, dass man nur so viel Eisenchloridlösung zusetzt, als nötig ist, um die Phosphate als Eisenphosphate auszufällen, filtriert dann die Eisenphosphate ab, und setzt zum Filtrat weiter Eisenchloridlösung zu, so entsteht eine blaurote Färbung noch bei einem Gehalt von 0,2 % (= 1 : 500), eine braunrote Färbung bei einem Gehalt von 0,03 % (= 1 : 3000). Schüttelt man den Harn, nachdem mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert wurde, mit Äther aus — und zwar wurden stets 15 ccm Harn mit 10 ccm Äther geschüttelt — und fügt man dem Äther ganz verdünnte Eisenchloridlösung zu, so sieht man eine blaurote Färbung der Eisenchloridlösung noch bei 0,1 % (= 1 : 1000), eine braunrote noch bei 0,01 % (= 1 : 10 000). Zu dieser Grenzbestimmung wurde reine Acetessigsäure dem Harn

zugefügt. (Wir stellten dieselbe in folgender Weise dar [nach dem Bericht der deutschen, chemischen Gesellschaft, XV. Jahrgang, Berlin 1882, Seite 1326, Nr. 265: M. Ceresole: über Nitrosoaceton und Acetessigsäure]: Man löst 9,0 g Acetessigester, [den man von der stets darin vorkommenden Dehydracetsäure durch Destillation mit Wasser und Bariumcarbonat befreit hat], in einer Lösung von 3,0 g Natriumhydroxyd [die den 4,2 g Kali, welches Ceresole angibt, entsprechen] in 160 ccm Wasser, lässt die Flüssigkeit 24 Stunden stehen und säuert mit Schwefelsäure an. Dann wird mit Äther ausgeschüttelt, und dieser unter sorgfältiger Vermeidung jeglicher Überhitzung abdestilliert. Die hinterbleibende Mischung der neuen Säure und unveränderten Acetessigesters wird mit Wasser und Bariumcarbonat verrieben, wobei die Säure als Bariumsalz in Lösung geht, der Acetessigester aber zurückbleibt. Die Lösung des Bariumsalzes wird durch wiederholtes Ausschütteln mit Äther von gelöstem Acetessigester befreit und sodann möglichst rasch im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, wobei allerdings schon, wenngleich in geringem Masse, eine Abspaltung von Bariumcarbonat stattfindet.)

Die geschilderten Übelstände der alten Gerhardt'schen Probe waren die Veranlassung, zwei neue Reaktionen auf Acetessigsäure im Harn einer Nachprüfung zu unterziehen. Die eine dieser beiden neuen Reaktionen veröffentlichte Arnold im Jahre 1899 in Nr. 20 der Wiener klinischen Wochenschrift unter dem Titel: „Eine neue Reaktion zum Nachweis der Acetessigsäure im Harn." Im Anschluss an diese Arbeit, aus der die betreffenden Stellen hier im Wortlaut folgen mögen, wurden die später zu beschreibenden Nachprüfungen vorgenommen. Die betreffenden Stellen lauten wie folgt:

„. . . . Diese neue Reaktion wird nun in folgender Weise vorgenommen:

a) Paramidoacetophenon; 1 g wird in 80—100 ccm destillierten Wassers mit Hilfe von tropfenweise zugesetzter Salzsäure unter starkem Schütteln gelöst. Man setzt dann noch so viel Salzsäure tropfenweise hinzu, bis die anfangs gelbe Lösung fast wasserklar geworden ist, ein Überschuss von Salzsäure soll vermieden werden.

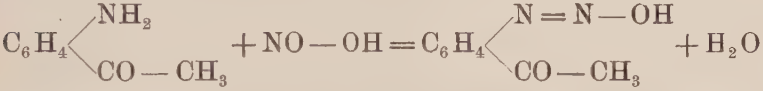
b) Eine 1%ige Lösung von Natrium nitrosum.

Aus diesen zwei Lösungen, die sich fast unbegrenzt lange halten, bereitet man sich immer frisch das Reagens, indem man auf etwa zwei Teile der Paramidoacetophenonlösung 1 Teil der Natrium nitrosumlösung nimmt. Man fügt nun zu diesem Reagens die gleiche oder ein wenig grössere Menge des auf Acetessigsäure untersuchten Harns und setzt 2—3 Tropfen starken Ammoniaks hinzu (unter Umschwenken). Es entsteht bei allen Harnen überhaupt eine mehr oder weniger intensive braunrote Färbung. (Nur bei sehr bedeutendem Gehalt an Acetessigsäure scheidet sich nach Zusatz von Ammoniak eine amorphe, rotbraune Substanz ab, die mit Leichtigkeit von den farblosen Phosphatflocken zu unterscheiden ist. Bei geringerem Gehalt an Acetessigsäure erfolgt aber keine Abscheidung.) Man nimmt nun etwas von dieser rotbraunen Lösung und fügt dazu einen starken Überschuss konzentrierter Salzsäure (auf 1 ccm etwa 10—12 ccm Salzsäure). Ist Acetessigsäure im Harne enthalten, so färbt sich die Mischung prachtvoll purpurviolett (je mehr Acetessigsäure im Harn enthalten ist, desto mehr überwiegt das Violett; je weniger, desto mehr überwiegt das Rot). Bei Anwendung einer reinen Lösung des acetessigsauren Salzes — ich verwendete eine Lösung von acetessigsaurem Barium, das ich mir nach dem von Ceresole (Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 15. „Über Nitrosoaceton und Acetessigsäure“) ausgearbeiteten Verfahren dargestellt hatte — erhält man ein prachtvolles Purpurviolett mit sehr stark

überwiegendem Violett. Bei Anwendung normalen oder pathologischen Harns, der aber keine Acetessigsäure enthält, erhält man auf Zusatz konzentrierter Salzsäure zur rotbraunen Reagensharnmischung bloss rein gelbe Färbung ohne eine Spur von Rot, resp. Purpurviolett.

„Der rotbraune Niederschlag, den ich oben erwähnte, ist eben der Körper, der, in konzentrierter Salzsäure gelöst, die schöne purpurviolette Reaktion gibt. Er löst sich in konzentrierter Salzsäure in fast rein violetter Farbe.“ . . . .

„. . . . Das Reagens entsteht, wie ersichtlich, durch Diazotierung des Paramidoacetophenons:



„Die Reaktion gehört also zu den sogenannten ‚Diazoreaktionen‘, deren wir für den Harn schon einige besitzen. Sie ist jedoch vollkommen verschieden von jeden, mit im Harn vorkommenden pathologischen Substanzen, angestellten Diazoreaktionen.“

„Vor allem hat diese Reaktion nichts Gemeinsames mit der Ehrlich'schen Diazoreaktion, wie ich schon früher bemerkte . . . .“

„. . . . Die von Penzoldt entdeckte Diazoreaktion des Traubenzuckers ist von der von mir beschriebenen Reaktion vollkommen verschieden, wie aus einer Beschreibung beider Reaktionen ersichtlich ist . . . .“ „. . . . . Eine konzentrierte Lösung von Traubenzucker reagiert übrigens mit dem von mir angegebenen Reagens in keiner Weise, so dass auch von diesem Körper keine Störung bei Anstellung der Reaktion zu befürchten ist . . . .“

„. . . . Überhaupt konnte ich feststellen, dass die Reaktion nur für Acetessigsäure und ihren Äthylester charakteristisch ist, da alle von mir untersuchten Körper sich dem Reagens gegenüber negativ verhielten . . . .“

„. . . . Aceton in der Menge von 10 ccm einem Liter Harn zugesetzt, gab eine intensive Legal'sche Reaktion, reagierte aber mit Diazetophenonlösung gar nicht. Man braucht also diesen Körper, der übrigens in solchen Quantitäten nie im Harn vorkommt, nicht weiter zu berücksichtigen . . . .“

„. . . . Durch die Diazoacetophenonreaktion kann die Acetessigsäure trotz der Gegenwart der Salicylsäure mit Leichtigkeit nachgewiesen werden, da die Salicylsäure mit dem Reagens nicht reagiert. (Ebenso reagieren damit nicht die gebräuchlichen Antipyretica, als: Antipyrin, Phenaceton, Lactophenin etc.) . . . .“

Die Arnold'sche Probe ist also, wie aus der Abhandlung ersichtlich, eine Diazoreaktion. Wir kennen ja schon verschiedene Diazoreaktionen im Harn. Eine der wichtigsten ist die von Ehrlich angegebene Diazoreaktion, welche folgendermassen angestellt wird: Man versetzt normalen Harn mit verdünnter Diazobenzolsulfosäure, dieser nimmt dann eine schwache Gelbfärbung an; setzt man Ammoniak zu, so wird zuweilen der Harn orangerot, und der entstandene Phosphatniederschlag ist in den oberen Schichten rot gefärbt. Gewisse pathologische Harne (solche von Typhus- oder Lungentuberkulosekranken) haben nun die Eigentümlichkeit, sich mit dem genannten Reagens carmin- oder scharlachrot zu färben und einen grünen oder violetten Niederschlag zu liefern. Penzoldt hat nun, diese Reaktion erweiternd, dargethan, dass sich die meisten Harne Gesunder sowohl, wie fiebernder und fieberfreier Kranker mit konzentrierten Lösungen von Diazobenzolsulfosäure schön bordeauxrot färben.

Weiter kennen wir eine Diazoreaktion auf Zucker, die von Penzoldt und Fischer angegeben worden ist. Nach diesen beiden Autoren bewirkt Diazobenzolsulfosäure in einer mit fixem Alkali alkalisch gemachten Zuckerlösung in 10 bis

15 Minuten eine Rotfärbung, die allmählich einen violetten Ton annimmt. Diese Reaktion hat Penzoldt auf den Harn ausgedehnt und dargethan, dass ein alkalisch gemachter, zuckerhaltiger Harn mit einer Lösung von diazobenzolsulfosaurem Natron versetzt, beim Stehen eine bläulich-rote Färbung erhält.

Eine weitere Diazoreaktion ist die von Petri angegebene auf Eiweiss- oder Peptonlösungen. Versetzt man nämlich eine Eiweiss- oder Peptonlösung mit Diazobenzolsulfosäure, so tritt nur eine schwache Gelbfärbung ein; macht man aber die Mischung mit fixem Alkali alkalisch, so wird die Flüssigkeit, je nach ihrer Konzentration, orangegelb bis braunrot und gibt einen roten Schüttelschaum.

Arnold weist darauf hin, dass diese Diazoreaktionen mit der von ihm angegebenen nichts gemeinsam haben. Unsere Prüfungen in dieser Richtung bestätigen die Arnold'schen Angaben zum Teil. Gallenfarbstoffe, sowie Eiweisslösungen ergeben, mit der Arnold'schen Reaktion geprüft, nichts. Dagegen muss hervorgehoben werden — entgegen Arnold —, dass in reinen Traubenzuckerlösungen mit der Arnold'schen Reaktion violette Farbentöne entstehen. Dieselben sind um so intensiver, je mehr Traubenzucker anwesend war. Noch in 2%igen Lösungen war der violette Farbenton erkennbar. In Harnen, die mit Traubenzucker versetzt waren, trat dieser violette Farbenton, auch wenn bis 10% Dextrose eingetragen wurde, nie ein. Also ist der Satz in der Arbeit Arnolds: „Eine konzentrierte Lösung von Traubenzucker reagiert übrigens mit dem von mir angegebenen Reagens in keiner Weise, so dass auch von diesem Körper keine Störung bei Anstellung der Reaktion zu befürchten ist," dahin zu modifizieren, dass reine Traubenzuckerlösungen mit der Arnold'schen Reaktion einen violetten Farbenton ergeben, dass aber dieser Farbenton für Traubenzucker haltigen Harn ohne

Belang ist, da derselbe vollständig durch die gelbe Farbe, die normale Harne geben, verdeckt wird.

Ein Diabetikerharn, der nur Zucker und keine Acetessigsäure enthielt, ergab mit Arnold negatives Resultat. Ebenso blieb negativ der Harn von einer Wöchnerin, der Aceton enthielt (nach F. von Winckel enthält der normale Harn der Wöchnerin kleine Quantitäten Aceton). Ferner blieben negativ eine Reihe von medikamentösen Harnen (Antipyrin, Salicylsäure u. a.). Der Antipyrinharn ergab mit der Gerhardt'schen Probe ein positives Resultat, das also die Gegenwart der Umwandlungsprodukte des Antipyrins klarstellte. Ferner blieben zwei stark ikterische Harne ebenfalls negativ. Die weiteren untersuchten normalen Harne (etwa 27 an der Zahl) reagierten ebenfalls negativ.

Somit ergeben die Nachprüfungen der Arnold'schen Reaktion, dass dieselbe sehr brauchbar ist. Kein anderer Körper im Harne ergab mit derselben positiven Ausfall. Sie ist also für Acetessigsäure absolut beweisend. Ferner ist sie empfindlicher wie die Gerhardt'sche Probe. Noch bei Zusatz von 1 g reiner Acetessigsäure (in Form von acetessigsaurem Barium) zu 10 000 ccm Harn trat sie eben noch deutlich auf, während die Grenze der Gerhardt'schen Probe — ohne Ausschütteln des Harnes mit Äther — bei 1 : 3000 liegt. Wird die Gerhardt'sche Probe, nach Ausschüttelung des Harnes mit Äther, in dem abgehobenen Äther angestellt, dann ist sie allerdings ebenso empfindlich, wie die neue Arnold'sche, ebenfalls 1 : 10 000.

Im Anschluss an die Arnold'sche Arbeit hat nun Lipliawsky in der deutschen medizinischen Wochenschrift (1901, Nr. 10) eine Arbeit veröffentlicht, die er als eine Modifikation der Arnold'schen Probe bezeichnet, und deren wichtigste Stellen zur besseren Orientierung ebenfalls hier im Wortlaut folgen sollen:

„. . . . Durch eine Modifikation der Arnold'schen Probe ist es mir nun gelungen, ihre Empfindlichkeit ganz erheblich zu steigern. Zunächst werden, wie es auch Arnold angibt, zwei Lösungen bereitet:

„I. Eine 1%ige Lösung von Paramidoacetophenon (zur leichteren Löslichkeit werden 2 ccm konzentrierter Salzsäure zugesetzt, das Ganze wird stark durchgeschüttelt).“

„II. Eine 1%ige Kaliumnitritlösung. 6 ccm der ersten und 3 ccm der zweiten Lösung werden mit dem gleichen Volumen Harn versetzt, ein Tropfen Ammoniak wird hinzugefügt und das Ganze energisch durchgeschüttelt, wobei eine ziegelrote Färbung entsteht. Von dieser Mischung nimmt man — je nach Gehalt des Harnes an Acetessigräure — 10 Tropfen bis 2 ccm und setzt etwa 15—20 ccm konzentrierte Salzsäure hinzu, ausserdem noch 3 ccm Chloroform und 2—4 Tropfen Eisenchloridlösung. Mit dem zugekorkten Reagensglase mache man nun ganz vorsichtige Pro- und Supinationsbewegungen, um eine Emulgierung des Chloroforms zu vermeiden. Wenn man auf diese Weise behutsam zu Werke geht, sieht man nach ½—1 Minute, selbst bei sehr geringen Spuren von Acetessigsäure, das Chloroform einen charakteristischen violetten Farbenton annehmen, während es sich bei Abwesenheit von Acetessigsäure gelblich oder schwach rötlich färbt. Die erwähnte violette Farbe zeichnet sich durch eine wochenlange Lichtbeständigkeit aus, was besonders für Demonstrationszwecke von Interesse sein dürfte.“

„Sowohl bei normalem, wie bei pathologischem Harn wurden mit der angegebenen Reaktion ca. 400 Untersuchungen gemacht. Um die Reaktion zu kontrollieren, wurde sie auch bei reiner Acetessigsäure angewandt, wobei sich herausstellte, dass die Probe bis zu 1 : 40 000 deutlich empfindlich ist. Natürlich ist in diesem letzten Falle die Färbung nicht so

stark, wenn auch immer ein charakteristischer, violetter Farbenton eintritt. Gerade in der Beständigkeit der schönen, reinen Farbe, sowie in der grossen Empfindlichkeit und absoluten Sicherheit liegen die Vorteile dieser Reaktion. Salicylsäure oder sonstige medikamentöse Präparate beeinflussen sie nicht und rufen keinen ähnlichen Farbenton hervor. Hervorzuheben ist noch, dass man vor der Anstellung der Reaktion den zu untersuchenden Harn und die Paramidoacetophenonlösung durchschüttelt.“

Auch diese Lipliawsky'sche Modifikation der Arnold'schen Probe wurde einer Nachprüfung unterzogen. Zuerst wurden auf diese Art die Körper untersucht, welche, wie schon besprochen, die Diazoreaktion geben: Eiweisslösungen, Gallenfarbstoffe, Traubenzuckerlösungen. Eiweiss- sowie Traubenzuckerlösungen reagierten nicht; dagegen ergab Galle — es kam Rindergalle zur Verwendung — auf diese Weise geprüft, ein intensiv himmelblau gefärbtes Chloroform. Wurde die Rindergalle dem Harne zugemengt (ca. 2 ccm zu 100 ccm Harn), so färbte sich nach Anstellung der Lipliawsky'schen Modifikation das zur Ausschüttelung benutzte Chloroform ebenfalls noch himmelblau. Das muss hervorgehoben werden, da sich bei Lipliawsky eine derartige Angabe nicht findet. Die himmelblaue Farbe ist zwar verschieden von der violetten der positiven Lipliawsky'schen Reaktion, könnte aber bei denjenigen, die die Reaktion noch nicht oft angestellt haben, sehr leicht zu Verwechslungen und Irrtümern führen. Nur violett gefärbtes Chloroform ist als positiv für Acetessigsäure anzusprechen.

Eine grössere Reihe von normalen Harnen, ca. 25 an der Zahl, ergab, mit Lipliawsky geprüft, negatives Resultat; ebenso verschiedene medikamentöse Harne (Antipyrin, Salicylsäure u. a.). Weiterhin wurde noch ein Diabetikerharn mit geringem Acetessigsäuregehalt nach Lipliawsky untersucht; er gab intensiv positives Resultat.

Der Vorteil der neuen Lipliawsky'schen Methode gegenüber der Arnold'schen soll nun darin liegen, dass viel kleinere Mengen Acetessigsäure mit derselben nachzuweisen seien. Es wurden zu diesem Zwecke Grenzbestimmungen mit der Lipliawsky'schen Methode angestellt, wobei wiederum bestimmte Gewichtsmengen reinen acetessigsauren Bariums normalen Harnen zugesetzt wurden. Zur Kontrolle wurde stets auch die Arnold'sche Reaktion angestellt. Es zeigte sich nun, dass — wie schon erwähnt, die Arnold'sche Reaktion bei 1 : 10 000 eben noch positiv ausfiel — die Lipliawsky'sche Modifikation noch bei einer Verdünnung von 1 : 50 000 im Harn positiv ausfiel. Weitere Verdünnungen ergaben negatives Resultat.

Es ergibt sich mithin, dass mit der Lipliawsky'schen Probe, gegenüber mit der von Arnold als auch der von Gerhardt, viel geringere Mengen Acetessigsäure nachweisbar sind. Beide Reaktionen, die Arnold'sche wie die Lipliawsky'sche, geben nur mit Acetessigsäure und ihrem Äthylester positive Resultate (abgesehen von dem positiven Ausfall der Arnold'schen Reaktion in reinen Traubenzuckerlösungen höherer Konzentration und der blauen Chloroformfärbung von Gallenlösungen durch die Lipliawsky'sche Modifikation). Allerdings ist die Arnold'sche sowohl als auch die Lipliawsky'sche Probe viel umständlicher anzustellen, als die alte Gerhardt'sche. Wenn es sich also um ganz geringe Mengen von Acetessigsäure handelt, wird man stets — bei negativem Ausfall der Gerhardt'schen und Arnold'schen Reaktion — die Lipliawsky'sche Modifikation der Arnold'schen Probe anstellen müssen.

Am Schlusse meiner Arbeit ist es mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. von Tappeiner, für die Überlassung der Arbeit und die Übernahme des Referates, sowie Herrn Privatdozent Dr. Jodlbauer für die stets bereitwillige Unterstützung mit Rat und That meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Literatur.

Arnold: Wiener klinische Wochenschrift, 1899, Nr. 20.

Bernthsen: Lehrbuch der organ. Chemie 1899, VII. Aufl.

Ceresole: Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin, 1882. I.

Lipliawsky: Deutsche medizinische Wochenschrift 1901, Nr. 10.

Neubauer und Vogl: Analyse des Harns 1890, IX. Aufl. (aus dem auch die Angaben über die verschiedenen Diazoreaktionen entnommen wurden).

Sahli: Lehrbuch der klinischen Untersuchungsmethoden 1899, II. Aufl.

v. Tappeiner: Anleitung zu chem.-diagnost. Untersuchungen am Krankenbette 1896, VI. Aufl.

v. Winckel: Lehrbuch der Geburtshilfe 1893, II. Aufl.

Lebenslauf.

Wilhelm Wallau, geboren zu Mainz am 21. Mai 1876, besuchte das Gymnasium zu Mainz und Worms, studierte dann von 1897 bis 1902 zu München und Heidelberg und bestand am 5. Mai 1902 in München die ärztliche Approbationsprüfung.